

テトラポッド状 ZnO 粒子の八面体双晶モデルに 対するいくつかの証拠

藤井 光 廣*・岩 永 浩**

Some Evidence for the Octa-twin Model of Tetrapod ZnO Particles

Mitsuhiro FUJII and Hiroshi IWANAGA

Abstract

Transmission electron microscopy at the central part of tetrapod-shaped ZnO particles, produced by oxidizing zinc vapor in air, has revealed that there exist trigonal-pyramid crystals other than the leg crystals at the center. Scanning electron microscopy of fractured tetrapod particles has shown characteristic faceted fracture surfaces. These results, together with the etch patterns on the surfaces of the particles exhibiting polarities of the constituent crystals, are consistent with the previously proposed growth model from an inversion-type octa-twin embryo.

1. はじめに

亜鉛蒸気を酸化して得られる酸化亜鉛粒子は独特なモルフォロジーをなしている。Fig. 1 に示すように、粒子は中心で互いに結合している4本の脚をもち、テトラポッド状をなしている。4本の脚は成長方向にc軸をなすウルツ鉱型構造をもっている。このように独特なモルフォロジーを説明するために、種々の成長モデルに基づいた幾つかの試みがなされてきた[1-7]。しかしながら、特に脚間の角度分布など正確なモルフォロジーが明らかになったのはつい最近のことである。以前のモデルはモルフォロジーに関しては不十分な知識に基づくものであった。我々のこれまでの研究によると[6]、大部分の粒子は4本の脚がつくる

6個の角度が特定のものであった。すなわち、6個の角度は 102° , 102° , 102° , 102° , 116° , 129° をなしていた。前の論文において[9, 10], この標準

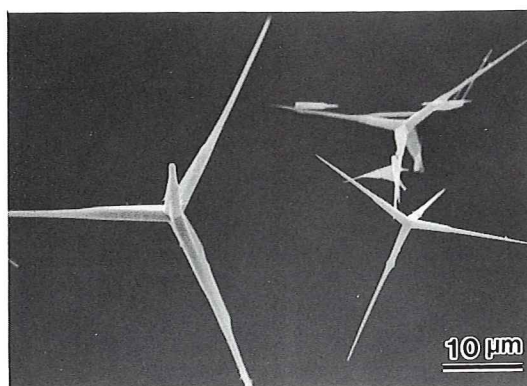


Fig. 1 Scanning electron micrograph showing typical tetrapod ZnO particles.

*長崎総合科学大学一般教育教室物理学研究室助教授

**長崎大学教養部物理学教室教授

1994年6月10日受付

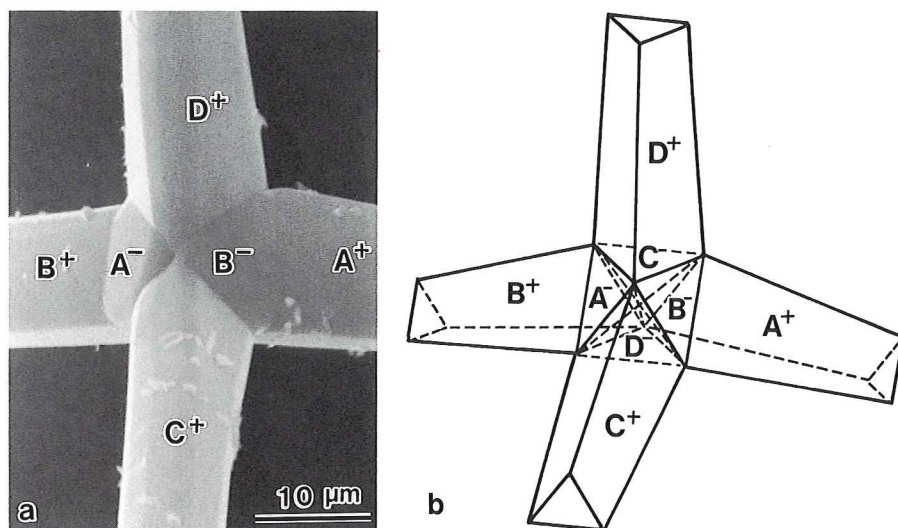


Fig. 2 Octa-twin model with SEM micrograph of a particle.

的なタイプのモルフォロジーは八面体多重双晶 (octa-twin nucleus) からの成長モデルによってうまく説明できた。しかしながら、これらの論文においてはモデルとして仮定された多重双晶構造に対する直接的な証拠は十分には与えられていなかった。今回、多重双晶に対する幾つかの証拠が電子顕微鏡の観察によって得られたので、それらについて報告する。

2. 8 個の双晶モデル

前に提唱した成長モデルは次の 3 つのステップからなっていた。

- (1) 8 個の反転タイプの双晶からなる八面体萌芽の形成 (8 個の双晶形成)。
- (2) 双晶の共通な軸の回りの大きなミスフィット角のために蓄積した歪みエネルギーを緩和するために、8 個の双晶中の双晶境界のいくつかに裂け目が発生 (歪み緩和)。
- (3) 8 個の双晶のうち、4 つの+c 方向の優先的な成長 (脚成長)。

このモデルによると、成長したテトラポッド粒子は Fig. 2(b) に図示するように 8 個の結晶からなっている。図中 8 個の結晶には、4 本の脚に対

して A^+ , B^+ , C^+ , D^+ の記号を、脚の間の 4 つの -c 結晶に対して A^- , B^- , C^- , D^- の記号を付けている。Fig. 2(a) はテトラポッド粒子の中心部分の走査型電子顕微鏡写真である。前の論文で示しているように [9, 10], このモデルによって計算された脚間の角度は測定された角度と正確に一致した。このことは提唱されたモデルが正当であることを強く示唆している。

しかしながら、-c 結晶は+c 結晶の間に数ミクロンのサイズで位置しており、透過型電子顕微鏡観察によってその存在を識別することは困難であるので、8 個の双晶の輪郭を示す直接的な証拠を得ることは困難であった。

3. 電子顕微鏡観察

前の論文において [8, 9], 我々は Fig. 3 に示すように 3 本の脚の間には三角錐の形をなす第 5 の結晶が存在し、その結晶は 3 本の脚と特別な方位関係を有していること、すなわち、三角錐結晶の $\{1\bar{1}00\}$ 面のいずれかと 3 本の脚の $\{1\bar{1}00\}$ 面のいずれかは共有していることを明らかにした。この 5 番目の結晶は我々のモデルにおいて、4 つの -c 結晶の 1 つと一致していることを見出すことが

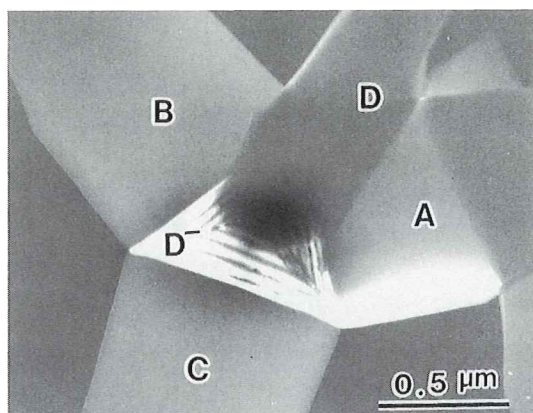


Fig. 3 Transmission electron micrograph taken at the center of a particle, showing the existence of a trigonal-pyramid crystal joining three-leg crystals.

できる。しかしながら、完全な形のためにテトラポッド粒子の中に他の c 結晶を見いだすことは困難であった。テトラポッド粒子の中心にある c 結晶の観察を容易にするために、我々はテトラポッド粒子を破壊しバラバラになった粒子を電子

顕微鏡で観察した。

我々は高角度 ($\pm 60^\circ$) 傾斜ステージを有し、1000 kV で加速できる高電圧電子顕微鏡 J-1250 を使用した。幾つかの破壊されたテトラポッドのサンプルも走査型電子顕微鏡で観察された。

Fig. 4 (a), (b), (c) は、バラバラになった同一の試料に対して 3 つの異なる傾斜状態で撮影された透過型電子顕微鏡写真を示す。試料は 2 本の長い脚から成り立っており、完全なテトラポッド結晶のおおよそ半分である。試料中の点状の黒い部分は観察中に高電圧電子ビームによって発生した interstitial-タイプの転位ループによるものである。それぞれの写真の中に、幾つかの成分結晶がブラッグ回折条件を満足しており明るいコントラストを示している。これらの写真から、試料は 2 本の長い c の脚を含めて 5 つの結晶からなっていることが見られる。八面体双晶モデルに基づき、試料は 2 本の長い脚の結晶 (B^+ , C^+) に加えて 2 つの c 結晶 (A^- , D^-) とベーサル面に平行に割れた 1 本の短い脚 (A^+) から成り立っ

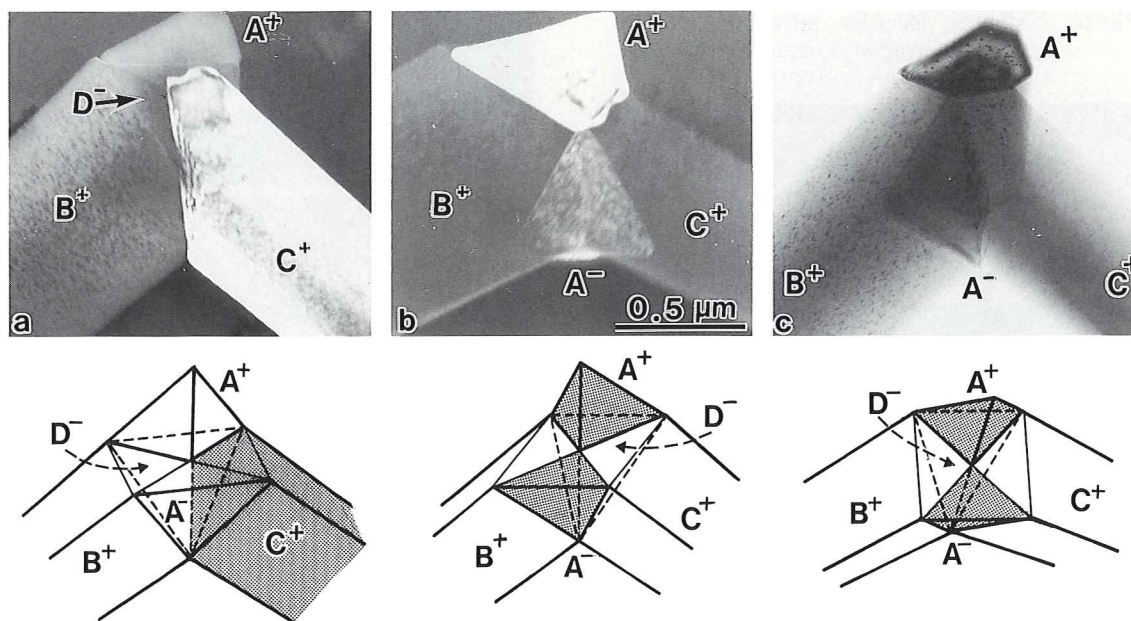


Fig. 4 Dark-field electron micrographs (a) and (b), and a bright-field one (c) taken for the same fractured tetrapod crystal under three tilting conditions. Possible crystal configuration for each micrograph is illustrated below the micrograph. Crystals satisfying Bragg diffraction conditions are shaded in the illustration.

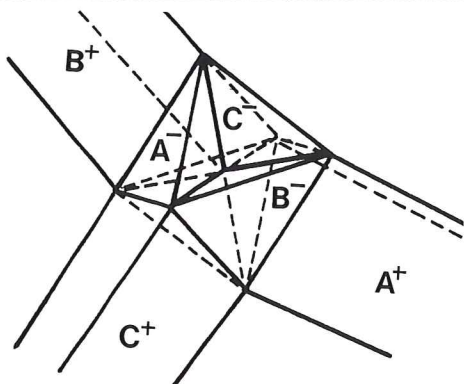
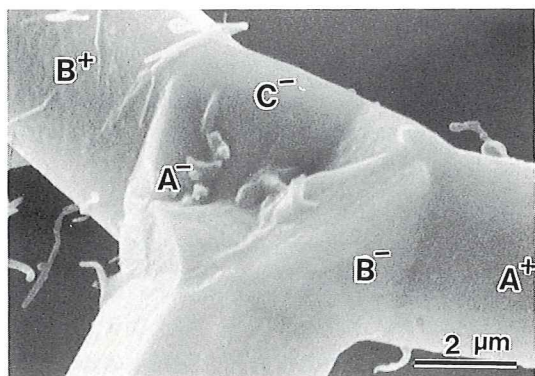


Fig. 5 Scanning electron micrograph of a fractured tetrapod crystal. Possible crystal configuration is given below.

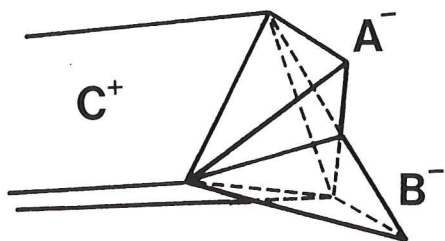
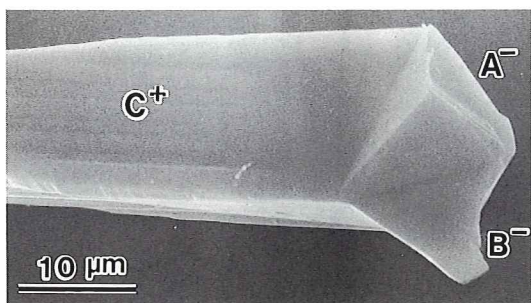


Fig. 6 Scanning electron micrograph of a fractured leg. Possible crystal configuration is given below.

ていると推測できる。それぞれの写真の下に、5つの結晶から成り立っている試料のスケッチが与えられている。我々は、写真と八面体双晶モデルから期待される結晶構造との間に一致を見ること

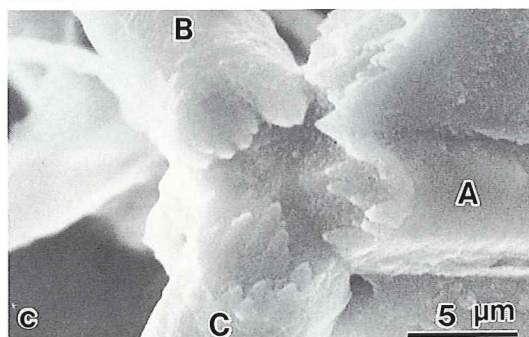
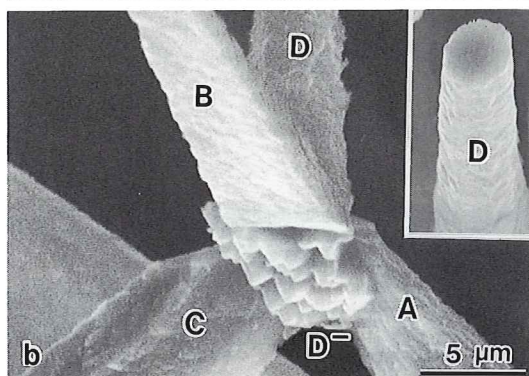
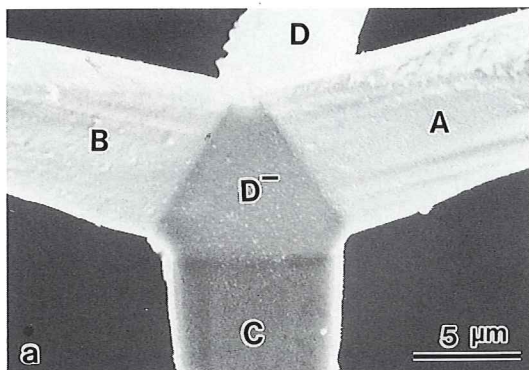


Fig. 7 Scanning electron micrographs of (a) the central part of a tetrapod crystal without etching viewed from D^- crystal, (b) the etch pattern viewed from a similar direction as (a), and (c) the etch pattern for a fractured tetrapod crystal similar to that in Fig. 5. Etching was done by CP-4 etchant.

ができる。写真の下にスケッチされた結晶構造は理想化された八面体双晶モデルに基づくものであり、したがって詳細には観察結果と一致しないことに注意しなければならない。

バラバラにされたテトラポッド粒子の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 5 においては、1本の脚がテトラポッド粒子からずれており、そこに三角錐ピラミッドピットが形成されている。Fig. 6 においては、バラした脚の根本に三角錐ピラミッドの突起が存在している。双晶境界が容易な破断面となりうるという事実を考慮すると Fig. 5 と 6 の形は、それぞれの写真の下に図示しているように、八面体双晶モデルで成り立っている。Fig. 7 (a) はエッチング前のテトラポッド結晶を D⁻方向から見た走査型電子顕微鏡写真を示している。一方、Fig. 7 (b) は同じ方向から見たテトラポッドのエッチパターンを表している。エッチングは CP-4 のエッチャントで行われた。CP-4 で ZnO をエッチングすると、酸素表面（マイナス表面）には六角錐の丘からなる荒い表面が生じ、亜鉛表面（プラス表面）には浅い六角形のエッチピットが生じるということが以前に示されている [11]。したがって、D⁻結晶はマイナス表面を持ち、D結晶の成長方向はプラス c 方向であるということが明らかになった。Fig. 7 (c) は Fig. 5 に似た結晶に対するエッチパターンを示している。D結晶はテトラポッド結晶から取り去られているが、A, B, C結晶の表面はエッチングによって荒れておりマイナス表面であることを示している。即ち、3本の脚の成長方向はプラス c 方向である。これらの結果は提唱されたモデルとすべて一致している。

4. 結論

以前に示したように [9, 10], 構成結晶間の方位関係は直接には決定できなかったけれども、測定された脚間の角度は八面体双晶モデルに対して計算された角度と正確に一致した。この事実に加えて、今回の電子顕微鏡観察の結果は八面体双晶モデルと全く一致した。したがって、独特のテトラポッドの形をした ZnO 粒子に対して提唱された成長モデルは十分根拠を与えるものと考えられる。

参考文献

- [1] M. L. Fuller, J. Appl. Phys. 15, (1944) 164.
- [2] G. W. Sears, R. Powell and B. Donn, The J. Chem. Phys. 39, (1963) 2248.
- [3] K. A. Jones, J. Crystal Growth 8 (1971) 63.
- [4] M. Shioziri, and C. Kaito, J. Crystal Growth 52 (1981) 173.
- [5] Y. Suyama, T. Tomokiyo, T. Manabe and E. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 391.
- [6] M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, J. Crystal Growth 102 (1990) 965.
- [7] M. Kitano, T. Hamabe, S. Maeda and T. Okabe, J. Crystal Growth 108 (1991) 277.
- [8] M. Fujii, H. Iwanaga, M. Ichihara and S. Takeuchi, J. Crystal Growth 128 (1993) 1095.
- [9] H. Iwanaga, M. Fujii and S. Takeuchi, J. Crystal Growth, 134 (1993) 275.
- [10] S. Takeuchi, H. Iwanaga, and M. Fujii, Phil. Mag. A, 69, No. 6 (1994) 1125.
- [11] H. Iwanaga, N. Shibata, O. Nittono and M. Kasuga, J. Crystal Growth 45 (1978) 228.